

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-60604
(P2002-60604A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/103		C 0 8 K 5/103	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-248245 (P2000-248245)

(22) 出願日 平成12年8月18日 (2000. 8. 18)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 大淵 省二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 渡辺 孝行

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(74) 代理人 100076613

弁理士 苗村 新一 (外1名)

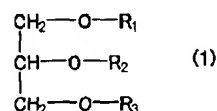
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸系ポリマーからなるフィルム

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性及び耐水性と高温でのフィルムの耐プロッキング性と可塑剤の耐ブリードアウト性及び耐水性に優れ、その結果、優れた耐熱性を有し、なおかつ引裂強度の異方性がない、生分解性を有するフィルムを提供することを課題とする。

【解決手段】 乳酸系ポリマー100重量部に対し、一般式(1)



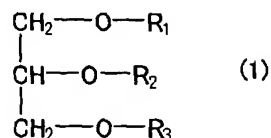
(式中、R₁、R₂、及びR₃の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である) で表される化合物(A) 及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B) から選ばれた少なくとも1種の化合物5～30重量部を含む乳酸系ポリマー組成物からなり、柔軟で、高温におけるフィルムの耐プロッキング性及び可塑剤の耐ブリードアウト性に優れた乳

酸系ポリマー未延伸フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳酸系ポリマー100重量部に対し、一般式(1)【化1】

【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物5～30重量部を含む乳酸系ポリマー組成物からなり、柔軟で、高温におけるフィルムの耐ブロッキング性及び可塑剤の耐ブリードアウト性に優れた乳酸系ポリマー未延伸フィルム。

【請求項2】 一般式(1)において、 R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも1つが炭素数8～18のアシル基であり、残りがアセチル基である請求項1記載の乳酸系ポリマー未延伸フィルム。

【請求項3】 化合物(A)が、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノラウレート、及びグリセリンジアセトモノオレートから選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項2記載の乳酸系ポリマー未延伸フィルム。

【請求項4】 化合物(B)が、グリセリン縮合物1モルに対し、カルボン酸0.8～1.2モルを反応させたエステルである請求項1記載の乳酸系ポリマー未延伸フィルム。

【請求項5】 化合物(B)を形成するカルボン酸の炭素数が8～18である請求項1記載の乳酸系ポリマー未延伸フィルム。

【請求項6】 化合物(B)を形成するグリセリン縮合物のグリセリン分子数が2～10である請求項1記載の乳酸系ポリマー未延伸フィルム。

【請求項7】 化合物(B)を形成するグリセリン縮合物のグリセリン分子数が4～10である請求項6記載の乳酸系ポリマー未延伸フィルム。

【請求項8】 化合物(B)が、テトラグリセリンカプリレート、デカグリセリンラウレート、及びデカグリセリンオレートから選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項7記載の乳酸系ポリマー未延伸フィルム。

【請求項9】 化合物(A)及び化合物(B)を共に含み、(A)対(B)の重量比が1:1～4:1である請求項1記載の乳酸系ポリマー未延伸フィルム。

【請求項10】 未延伸フィルムがインフレーションフィルムである請求項1～9の何れかに記載の乳酸系ポリマー未延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、柔軟な乳酸系ポリマー未延伸フィルムに関する。詳しくは柔軟性、耐熱性、耐水性に優れ、可塑剤のブリードがなく、更には使用後、堆肥中での分解性に優れた乳酸系ポリマー未延伸フィルムに関する。

【0002】

【背景の技術】 従来、柔軟性、耐熱性、耐水性に優れている樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂が知られており、ゴミ袋、包装袋等に使用されている。しかしながら、これらの樹脂は使用後廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、自然環境下で殆ど分解されないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留する。また投棄されたこれらのプラスチック類により、景観が損なわれ、海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起こっている。

【0003】 これに対し、熱可塑性樹脂で生分解性を有するポリマーとして、ポリ乳酸及び乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマー、脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導されるポリエステル等が知られ、種々の用途への開発が行われている。これらのポリマーの中で、特にポリ乳酸は、動物の体内で数日から1年以内に100%生分解し、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅し、その分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

【0004】 さらに、ポリ乳酸は、近年、原料のL-乳酸が発酵法により大量且つ安価に製造されるようになってきたことや、堆肥中での分解速度が速く、カビに対する抵抗性、食品に対する耐着臭性や耐着色性等の優れた特徴を有することにより、その利用分野の拡大が期待されている。しかしながら、ポリ乳酸は剛性が高く、農業用マルチフィルムや食品包装用袋、ゴミ袋等のフィルムや包装材等、特に柔軟性が要求される用途には適切な樹脂とは言い難い。

【0005】 また、柔軟性のある生分解性樹脂として、例えばポリブチレンサクシネートを用いて製造したインフレーションフィルムは、縦方向・横方向の引裂強度の異方性が大きく、縦方向の引裂強度が非常に弱いという特徴がある。引裂強度の低さ及び引裂強度の異方性は用途によっては問題が生じるため、ポリブチレンサクシネートのインフレーションフィルムもまた、農業用マルチフィルムや食品包装用袋、ゴミ袋等のフィルムや包装材等として適切ではない。

【0006】 一般に、ポリ乳酸に柔軟性を付与する技術としては、可塑剤を添加する方法、コポリマー化する方法、軟質ポリマーを添加する方法等が知られている。例

えば、WO99/45067号公報には、ポリ乳酸と、融点が80～250℃の生分解性を有する脂肪族ポリエステルを含有する高分子成分と、生分解性を有する可塑剤からなるポリ乳酸系樹脂組成物からなるポリ乳酸系樹脂フィルムが開示されている。

【0007】しかしながら、そこに記載されているアセチルクエン酸トリブチルやグリセリントリアセテートのような可塑剤を添加する方法では、十分な柔軟性を付与するために、融点が80～250℃の生分解性を有する脂肪族ポリエステルが必須成分として必要であり、それにより柔軟性が得られたとしても、高温で可塑剤がブリードして耐熱性を失わせたり、また、可塑剤のブリードのため、製造過程においてシートのブロッキングが生じる等の問題があるため、実用化するには実質上幾つもの問題がある。また、グリセリントリアセテートは水溶解度が高く、水中では成形物からグリセリンアセテートが溶出し、柔軟性を失う。

【0008】従って、ポリ乳酸の特徴を損なうことなく、柔軟性と耐熱性、耐水性を有し、さらに引裂強度の異方性がない生分解性フィルムは、従来の技術によったものでは、なし得ないのが実情であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決しようとする課題は、柔軟性と耐熱性、耐水性を併有し、さらに引裂強度の異方性のないことを特徴とする生分解性フィルムを提供することである。より具体的には、本発明は、ゴミ袋、包装資材に使用されているポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルのような柔軟性、耐水性優れ、高温でのフィルムの耐ブロッキング性と可塑剤の耐ブリードアウト性に優れ、その結果、優れた耐熱性を有し、なおかつ引裂強度の異方性がない、生分解性を有するフィルムを提供することを課題とする。

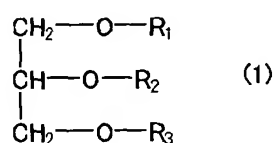
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリ乳酸について鋭意検討した結果、ポリ乳酸と特定のグリセリンエステルを可塑剤として混合することにより、上記課題を満足する乳酸系樹脂フィルムを見出し本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は、乳酸系ポリマー100重量部に対し、一般式(1)〔化2〕

【0012】

〔化2〕



(式中、R₁、R₂、及びR₃の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセ

チル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物5～30重量部を含む乳酸系ポリマー組成物からなり、柔軟で、高温におけるフィルムの耐ブロッキング性及び可塑剤の耐ブリードアウト性に優れた乳酸系ポリマー未延伸フィルム、である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の、柔軟で、耐水性に優れ、高温におけるフィルムの耐ブロッキング性及び可塑剤の耐ブリードアウト性に優れた乳酸系ポリマー未延伸フィルムは、乳酸系ポリマーに、可塑剤として特定のグリセリンエステルを混合して得られる乳酸系ポリマー組成物を、キャスト法、Tダイ成形法、カレンダー成形法、熱プレス成形法、インフレーション成形法等により成形して得られる。

【0014】本発明において柔軟なフィルムとは、JIS K6732に準じて求めた弾性率が1～1000MPaの範囲のものであり、農業用マルチフィルム、食品包装用袋、ゴミ袋等に好適に用いることができる。弾性率が1000MPaを越えると、フィルムは、柔軟性を失い固くなる。

【0015】本発明のフィルムの高温における耐ブロッキング性、耐ブリードアウト性とは、60～120℃の範囲で、可塑剤のブリードアウトとそれに伴うフィルム同士のブロッキングが起こらないことをいう。一般に可塑剤を添加すると、可塑剤が成形体からしみだしてくる現象(ブリードアウト)が観察される場合がある。この可塑剤のブリードアウトは、高温であるほど起こりやすくなるので、より高温で可塑剤のブリードアウトがなければ、可塑剤を含むフィルムは、より広い温度範囲で使用が可能となり、耐熱性が優れることを意味する。

【0016】本発明において、フィルムの引裂強度は、JIS P8116に準じて求めたものであり、厚み30μmのフィルム16枚重ねたときに換算したものである。そしてその異方性とは、フィルムの縦方向と横方向の引裂強度が異なることをいい、縦方向/横方向の引裂強度の比率で表す。例えば、ポリブチレンサクシネートを用いて製造したインフレーションフィルムは、縦方向の引裂強度が非常に弱く、異方性が強い。なお、本発明中でのフィルムの縦方向とは、押出時のダイスから出る樹脂の流れ方向に平行な方向のことをいい、横方向とは、押出時のダイスから出る樹脂の流れ方向に垂直な方向のことをいう。本発明において、乳酸系ポリマーとは、樹脂を構成する全モノマー成分中の乳酸成分が、少なくとも50重量%以上であるホモポリマー及びコポリマーを示し、例えば、ポリ乳酸、乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸のコポリマー(例えば、乳酸とグリコール酸のコポリマー、乳酸とカブロン酸のコポリマー、ポリ

乳酸とポリカブロン酸のブロックコポリマー等)、乳酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー(例えば、乳酸とブタンジオールとコハク酸及びアジピン酸のコポリマー、乳酸とエチレングリコール及びブタンジオールとコハク酸のコポリマー、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー等)、及びそれらの混合物を包含する。更に、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステル(例えば、ポリカブロン酸、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、 β -ヒドロキシ酪酸と β -ヒドロキシ吉草酸とのコポリマーなど)との混合物を包含する。又、混合物の場合、相溶化剤を含有してもよい。乳酸系ポリマーがコポリマーの場合、コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。さらに、これらは少なくとも一部が、キシリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート等のような多価イソシアネートやセルロース、アセチルセルロースやエチルセルロース等のような多糖類等の架橋剤で架橋されたものでもよく、少なくとも一部が、線状、環状、分岐状、星形、三次元網目構造等のいずれの構造をとってもよく、何ら制限はない。

【0017】本発明の乳酸系ポリマーにおいて、ポリ乳酸、特にポリ-L-乳酸、ポリ乳酸とポリ-6-ヒドロキシカブロン酸のブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリ-6-ヒドロキシカブロン酸のブロックコポリマー、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー、ポリ乳酸と β -ヒドロキシ酪酸と β -ヒドロキシ吉草酸とのブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸と β -ヒドロキシ酪酸と β -ヒドロキシ吉草酸とのブロックコポリマーが好ましい。これらの中で、ポリ乳酸が最も好ましい。

【0018】本発明において乳酸系ポリマーを構成する脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカブロン酸等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。また脂肪族ヒドロキシカルボン酸が不斉炭素を有する場合、L体、D体、及びその混合物、すなわち、ラセミ体であってもよい。

【0019】本発明において乳酸系ポリマーを構成する脂肪族多価カルボン酸の具体例としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸等及びその無水物等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0020】本発明において乳酸系ポリマーを構成する

脂肪族多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0021】本発明において乳酸系ポリマーを構成する多糖類の具体例としては、例えば、セルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロイド、ビスコースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュブラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ベンベルグ(登録商標)、ヘミセルロース、デンプン、アミロペクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン、アラビアガム、グァーガム、ローカストビーンガム、アカシアガム等、及びこれらの誘導体が挙げられるが、特にアセチルセルロース、エチルセルロースが好適に用いられる。これらは、一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0022】本発明において使用する乳酸系ポリマーの分子量は、実質的に充分な機械物性を示すものであれば、その分子量は特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量として、1~300万が好ましく、3~200万がより好ましく、5~100万がより好ましく、7~50万がさらに好ましく、9~30万が最も好ましい。一般的には、重量平均分子量が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が300万より大きい場合、成形加工上取扱いが困難となったり、また製造コスト上不経済となったりする場合がある。

【0023】本発明において使用する乳酸系ポリマーの重量平均分子量及び分子量分布は、その製造方法において、溶媒の種類、触媒の種類及び量、反応温度、反応時間、共沸により留出した溶媒の処理方法、反応系中の溶媒乾燥の程度等、反応条件を適宜選択することにより所望のものに制御することができる。

【0024】本発明の乳酸系ポリマーの製造方法は、特に制限されない。例えば、ポリ乳酸及び構造単位に乳酸を有する乳酸系ポリマーの製造方法の例としては、特開平6-65360号公報に開示されている方法を参考した、後述の製造例1に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び/又は乳酸と乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸を、あるいは脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を、有機溶媒及び触媒の存在下、そのまま脱水縮合する直接脱水縮合法である。

【0025】構造単位に乳酸を有する乳酸系ポリマーの製造方法の他の例としては、例えば、特開平7-173

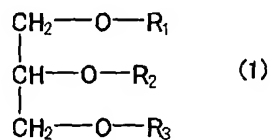
266号公報に開示されている方法を参考にした方法が挙げられる。すなわち、少なくとも2種類の乳酸系ポリマーのホモポリマーを重合触媒の存在下、共重合並びにエステル交換反応させる方法である。

【0026】ポリ乳酸の製造方法の他の例としては、例えば、米国特許第2,703,316号に開示されている方法を参考にした方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び/又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を、一旦、脱水し環状二量体とした後に、開環重合する間接重合法である。

【0027】本発明では、乳酸系ポリマーに柔軟性を付与する目的で、可塑剤として、一般式(1)【化3】

【0028】

【化3】



(式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 の少なくとも1つは炭素数6~18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)、及びグリセリン1~10分子の縮合物と炭素数6~18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0029】これらの可塑剤の添加量は、得られるフィルムの結晶化度、柔軟性、耐熱性等に影響を及ぼす。添加量が多すぎると結晶化度及び耐熱性が低下する。少なすぎると十分な柔軟性が得られない。かかる観点から、可塑剤の添加量は、脂肪族ポリエステル100重量部に対し5~30重量部であることが好ましい。さらに好ましくは7~20重量部である。

【0030】本発明で用いる化合物(A)は、前記一般式(1)で表されるグリセリンエステルである。通常、該化合物のアセチル基はグリセリン1モルに対して平均2モル以下である。炭素数6~18のアシル基(以下、C6~18アシル基という)は、グリセリン1モルに対して平均0.9モル以上である。アセチル基とC6~18アシル基の総量がグリセリン1モルに対して平均2.7~3.0モルの範囲のものである。好ましくは、アセチル基とC6~18アシル基の総量が、グリセリン1モルに対して平均2.9~3.0モルの範囲のものである。また、樹脂の可塑化効果及び非ブリード性等の観点から、このグリセリンエステルにおいて、C6~18アシル基のうち、アシル基の炭素数が8~18のものが好ましい。

【0031】一般式(1)において、 R_1 、 R_2 、及び R_3 の少なくとも1つが炭素数8~18のアシル基であり、残りがアセチル基であるエステルがさらに好ましい。特に好ましい化合物(A)として、グリセリンジア

セトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノラウレート、及びグリセリンジアセトモノオレートが挙げられる。化合物(A)は単独で使用しても、混合して使用してもよい。化合物(A)の代表的な市販品として、リケマールPL-004、PL-012、PL-014〔理研ビタミン(株)製、商品名〕等が挙げられる。

【0032】また、本発明において、可塑剤として用いる化合物(B)は、通常、グリセリン1~10分子の縮合物1モルに対し、炭素数6~18のカルボン酸0.8~1.2モルを反応させて得られる化合物である。代表的な市販品として、リケマールL-71-D、S-71-D、DL-100、A-3750〔理研ビタミン

(株)製、商品名〕等が挙げられる。樹脂の可塑化効果及び非ブリード性の観点から、グリセリン2~10分子の縮合物及び炭素数8~18であるカルボン酸とのエステル化合物が好ましい。更に好ましくはグリセリン4~10分子の縮合物とのエステルである。特に好ましい具体的化合物として、テトラグリセリンカプリレート、デカグリセリンラウレート、及びデカグリセリンオレートが挙げられる。化合物(B)は単独で使用しても、混合して使用してもよい。好ましい化合物(B)の代表的な市販品として、ボエムJ-4081、J-6021、J-0021、J-0381〔理研ビタミン(株)製、商品名〕等が挙げられる。

【0033】可塑剤のブリード抑制を考慮すると、化合物(A)及び化合物(B)を併用することが好ましい。その場合、(A)対(B)の混合重量比は1:1~4:1の範囲が好ましい。さらに好ましい(A)対(B)の混合重量比は2:1~3:1の範囲である。

【0034】本発明に係る乳酸系ポリマー組成物には、目的(例えば、引張強度、耐熱性、耐候性等の向上)に応じて各種添加剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、難燃剤、内部離型剤、無機添加剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、顔料等滑剤)などを添加することができる。例えば、Tダイ成形、インフレーション成形等のフィルムやシートの成形では、フィルム、シートのプロッキング防止やすべり性を改良するために、無機添加剤や滑剤(脂肪族カルボン酸アミド)を添加することが推奨される。

【0035】無機添加剤としては、シリカ(SiO_2)、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、カオリナイト、酸化亜鉛等が挙げられ、特にシリカが好適である。又、これ等是一種又は二種以上の混合物として用いることもできる。無機添加剤の添加量は、一般的には、高分子成分(A)100重量部に対し0.05~1.5重量部であり、好ましくは0.5~1.0重量部、さらに好ましくは1~5重量部がよい。その添加量は目的とするフィルム成形時の成形性、得られたフィルムの耐プロッキング性、フィルムの滑り性が良好となる最適量が適宜選択される。

【0036】滑剤として使用できる脂肪族カルボン酸アミドの具体例としては、例えば、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、N-オレイルパルミトアミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N, N'-エチレンビス(ステアロミド)、N, N'-メチレンビス(ステアロアミド)、メチロール・ステアロアミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、プチレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'-ジステアリルセバシン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミド、N, N'-ジステアリルテレフタル酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ブチル-N'-ステアリル尿素、N-プロピル-N'-ステアリル尿素、N-アリル-N'-ステアリル尿素、N-フェニル-N'-ステアリル尿素、N-ステアリル-N'-ステアリル尿素、ジメチロール油アミド、ジメチルラウリン酸アミド、ジメチルステアリン酸アミド等が挙げられる。特に、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、N-オレイルパルミトアミド、N-ステアリルエルカ酸アミドが好適に用いられる。これらは一種又は二種以上の混合物であってもよい。

【0037】脂肪族カルボン酸アミドの添加量は、高分子成分(A)100重量部に対して、0.05~10重量部、好ましくは、0.1~7.0重量部、さらに好ましくは0.3~5.00、最も好ましくは0.5~3重量部がよい。その添加量は、無機添加剤の場合と同様に、目的とするフィルム等の成形時の成形性や、得たフィルム及びシートの耐ブロッキング性、滑り性が良好となる最適量が適宜、選択される。

【0038】本発明に係る乳酸系ポリマー組成物は、乳酸系ポリマーに前記可塑剤と、必要ならば、上記添加剤等を添加、混合することにより得られる。その方法としては、乳酸系ポリマーと可塑剤、場合によっては他の添加剤を高速攪拌機または低速攪拌機などを用いて均一に混合した後、十分な混練能力を有する一軸あるいは多軸の押出機を用いて熔融混練する方法等を採用することが出来る。本発明に係る樹脂組成物の形状は、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

【0039】本発明に係る乳酸系ポリマー組成物は、フィルムやシートの製造に好適に成形される。フィルムやシートの製造装置は通常のもので何ら差し支えなく使用

することができる。本発明に係る乳酸系ポリマー組成物を、例えば、インフレーション成形、Tダイ成形、カレンダー成形、バルーン成形、溶媒キャスト成形、熱プレス成形等の成形方法により、フィルムやシートの成形に供することができる。共押出法と組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明のポリ乳酸系ポリマー組成物からなる多層フィルムや本発明に係る乳酸系ポリマー組成物と他種のポリマーからなる多層フィルムを、高い生産性で製造することができる。本発明の乳酸系ポリマー組成物からなるフィルム又はシートは、目的に応じて工程条件を設定することにより、ロール状、テープ状、カットシート状、板状、袋状(シームレス状)に製造することができる。

【0040】本発明の乳酸系ポリマー組成物からなるフィルム又はシートは、さらに、延伸加工、真空成形等の二次元的又は三次元的な形状を賦与する二次的な加工にも好適な材料である。本発明の乳酸系ポリマー組成物からなるフィルムやシートは、堆肥中での分解速度が速く、カビに対する抵抗性、食品に対する耐着臭性や耐着色性にすぐれ、後述の種々の用途に利用できる。

【0041】特に、本発明に係る乳酸系ポリマー組成物は、インフレーションフィルムの製造に好適な材料である。インフレーション成形法を採用すると、本発明の乳酸系ポリマー組成物から、インフレーションフィルムが高い生産性で、相対的に安価に製造することができる。そして、インフレーションフィルムの形状が袋状(シームレス状)であるため、スーパーマーケット用持ち帰りバッグ、冷凍食品や精肉等の低温の食品パックに結露する水が周囲を濡らすことを防ぐための袋、コンポストバッグ等の袋やバッグの生産に好適である。インフレーションフィルムの製造装置は通常のもので何ら差し支えなく使用することができるが、厚み精度、均一性をより発現させるために、スパイラルダイを用いることがより好ましい。また、一般的にインフレーションフィルムの成形においては、一軸のスクリュウを用いるのが好ましい。

【0042】本発明における乳酸系ポリマー組成物を用いたインフレーションフィルムの成形条件は、乳酸系ポリマー組成物の組成やフィルムの厚みにもよるが、目的とする引裂強度を有するフィルムを得るために下記の樹脂押出温度及び膨比の範囲を組み合わせた条件下で行われる。樹脂押出温度は150℃~220℃の範囲であり、好ましくは160~180℃の範囲である。150℃未満では樹脂がダイスから出てきた時に樹脂温度が低いため、フィルムが膨らむ時に配向が強くなり、異方性が生じてくる。また、乳酸系ポリマー組成物によっては温度が低すぎると押出そのものがない場合がある。220℃を超えると熔融粘度が低くなりすぎてフィルムの引き取りが困難になる場合があり、また、樹脂が熱劣化する可能性がある。樹脂押出温度の温度制御は、各温度

において、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内に制御することが好ましい。温度制御が十分でないと、得られるインフレーションフィルムに厚みむらが生じたり、強度のばらつきが生じたりする場合がある。

【0043】インフレーションフィルムの膨比は、1.5～4.0の範囲である。好ましくは2.0～2.8の範囲である。1.5未満ではほとんど配向がかからないので得られたフィルムの強度が低くなる場合がある。3.0を超えると異方性が大きくなり、またフィルムが製造中に破れやすくなる場合がある。このようにして得られた本発明のインフレーションフィルムは、JIS K6732に準じて求めた弾性率が1～1000MPaを有し柔軟であり、引裂強度の異方性が少なく、高温での可塑剤のブリードがなく、その結果、フィルムのブロッキングを生じない。

【0044】溶融してダイスから風船状に出てきた樹脂（バブル）は、適当な方法で冷やされるが、乳酸系ポリマーの場合、空冷方式のほうがより一般的であり、好ましい。冷却されたバブルはピンチロールで挟み込んで、フラットにして引き取るのが一般的である。

【0045】また、本発明のフィルムの引裂強度は、縦方向、横方向ともに、厚み30mmのフィルム16枚重ねた場合に換算して20～1000gであり、縦方向／横方向の引裂強度の比率が0.8以上1.2以下で、異方性が少ない。

【0046】本発明の乳酸系ポリマー組成物からなる未延伸フィルム及びシートは、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、食品・菓子包装用フィルム、食品用ラップフィルム、化粧品・化粧品用ラップフィルム、医薬品用ラップフィルム、生薬用ラップフィルム肩こりや捻挫等に適用される外科用貼付薬用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、農薬品用ラップフィルム、温室用フィルム、肥料用袋、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フロッピー（登録商標）ディスク包装用フィルム、製版用フィルム、粘着テープ、テープ、防水シート、土嚢用袋、等として好適に使用することができる。

【0047】本発明のフィルム及びシートは、その特性を活かし、分解性が要求される用途に、特に、好適に使用することができる。本発明の未延伸フィルム及びシートを、包装材として食品・菓子用袋として密封して使用する際に、着色、着臭がなく、また、袋内に酸素吸収剤を中に入れておくことにより、保存期間・賞味期間を大幅に延長することができる。

【0048】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明の技術範囲を越えない限り、これに限定されるものではない。乳酸系ポリマーの重量平均分子量（Mw）、実施例中のフィルムの弾性率、可塑剤のブリードアウト性、フィルムの耐湿熱性フィルムのプロ

ッキング性は、以下に示す方法により測定した。

【0049】1）重量平均分子量（Mw）

ポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、カラム温度40℃、クロロホルム溶媒で測定した。

2）フィルムの弾性率

フィルムの弾性率は、JIS K6732に準じて求めた。

3）フィルムの耐水性

フィルムを23℃の水中に5日間漬け込み、その後23℃で50％RHの条件下に一昼夜放置した。得られた成形物の堅さを観察した。

○：変化なし

△：少し固くなっている

×：明らかに固くなっている

【0050】4）可塑剤のブリードアウトとフィルムのブロッキング

フィルムを45mm×30mmの大きさに切り出し、ガラス板の上に2枚重ねた。その上から金属板をのせ、さらに500gの錘をのせ、温度80℃、湿度75％の恒温恒湿機内に1時間放置した。その後、フィルムをデシケーター内に移し、室温に30分間放置した。その後、2枚のフィルムを剥がし、その剥がれるときの状態（ブロッキングの有無）と、可塑剤のブリードアウトを観察した。

フィルムのブロッキング

○・・・ブロッキングなし

△・・・若干ブロッキングしている

×・・・ブロッキングあり

可塑剤のブリード

○・・・ブリードなし

×・・・ブリードあり

【0051】製造例1

Dien-Star kトラップを設置した反応器に、90％L-乳酸10kg、錫末45gを装入し、150℃／50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、150℃／30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃／35mmHgで共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を4.6kgのモレキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、130℃／17mmHgで20時間反応を行い、重量平均分子量（Mw）15.0万のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgをを加え希釈した後、40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に0.5N-HCl12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃／50mmHgで乾燥して、ポリ乳酸粉末6.1kg（収

率85%)を得た。この粉末を押出機で熔融しペレット化し、ポリ乳酸を得た。このポリマーの重量平均分子量(Mw)は14.7万であった。

【0052】実施例1

製造例1で得られたポリ乳酸100重量部に対し、グリセリンジアセトモノカプリレート(以下、モノカプリレートという)14重量部及び無機添加剤としてSiO₂3重量部をヘンシェルミキサーで混合して、乳酸系ポリマー組成物を得た。この組成物を、押出機のシリンダー設定温度160~210℃の条件にてペレット化した。このペレットを60℃で10時間乾燥した後、40mmのインフレーション成形機(ダイス径40mm)にて、樹脂押出温度160~170℃、膨比約2.4で成形し、折り径150mm、厚み30μmのインフレーションフィルムを作成し巻き取った。得られたフィルムについて、弾性率、可塑剤のブリードアウト性とフィルムのブロッキング性、フィルムの耐水性を測定した。結果を表1(表1)に示す。

【0053】実施例2

ポリ乳酸100重量部の代わりに、ポリ乳酸70重量部、ポリブチレンサクシネート(バイオノーレ#3001(昭和高分子社製))30重量部を用いたほかは実施例1と同様にして、乳酸系ポリマー組成物を得た。この組成物を、押出機のシリンダー設定温度160~210℃の条件にてペレット化した。このペレットを60℃で10時間乾燥した後、40mmのインフレーション成形機(ダイス径40mm)にて、樹脂押出温度160~170℃、膨比約2.4で成形し、折り径150mm、厚み30μmのインフレーションフィルムを作成し巻き取った。得られたフィルムについて、弾性率、可塑剤のブリードアウト性とフィルムのブロッキング性、フィルムの耐水性を測定した。結果を表1(表1)に示す。

【0054】比較例1

製造例1で得られたポリ乳酸100重量部に対し、グリセリンジアセトプロピオネート(以下、モノプロピオネートという)20重量部及び無機添加剤としてSiO₂3重量部をヘンシェルミキサーで混合して、乳酸系ポリマー組成物を得た。この組成物を、押出機のシリンダー設定温度160~210℃の条件にてペレット化した。このペレットを60℃で10時間乾燥した後、40mmのインフレーション成形機(ダイス径40mm)にて、樹脂押出温度160~170℃、膨比約2.4で成形し、折り径150mm、厚み30μmのインフレーションフィルムを作成し巻き取った。得られたフィルムについて、弾性率、可塑剤のブリードアウト性とフィルムのブロッキング性、フィルムの耐水性を測定した。結果を

表1(表1)に示す。

【0055】比較例2

製造例1で得られたポリ乳酸100重量部に対し、グリセリントリアセテート(以下、トリアセチンという)20重量部及び無機添加剤としてSiO₂3重量部をヘンシェルミキサーで混合して、乳酸系ポリマー組成物を得た。この組成物を、押出機のシリンダー設定温度160~210℃の条件にてペレット化した。このペレットを60℃で10時間乾燥した後、40mmのインフレーション成形機(ダイス径40mm)にて、樹脂押出温度160~170℃、膨比約2.4で成形し、折り径150mm、厚み30μmのインフレーションフィルムを作成し巻き取った。得られたフィルムについて、弾性率、可塑剤のブリードアウト性とフィルムのブロッキング性、フィルムの耐水性を測定した。結果を表1(表1)に示す。

【0056】比較例3

製造例1で得られたポリ乳酸100重量部に対し、アセチルクエン酸トリブチル(以下、ATBCという)20重量部及び無機添加剤としてSiO₂3重量部をヘンシェルミキサーで混合して、乳酸系ポリマー組成物を得た。この組成物を、押出機のシリンダー設定温度160~210℃の条件にてペレット化した。このペレットを60℃で10時間乾燥した後、40mmのインフレーション成形機(ダイス径40mm)にて、樹脂押出温度160~170℃、膨比約2.4で成形し、折り径150mm、厚み30μmのインフレーションフィルムを作成し巻き取った。得られたフィルムについて、弾性率、可塑剤のブリードアウト性とフィルムのブロッキング性、フィルムの耐水性を測定した。結果を表1(表1)に示す。

【0057】比較例4

製造例1で得られたポリ乳酸100重量部に対し、無機添加剤としてSiO₂3重量部をヘンシェルミキサーで混合して、乳酸系ポリマー組成物を得た。この組成物を、押出機のシリンダー設定温度160~210℃の条件にてペレット化した。このペレットを60℃で10時間乾燥した後、40mmのインフレーション成形機(ダイス径40mm)にて、樹脂押出温度160~170℃、膨比約2.4で成形し、折り径150mm、厚み30μmのインフレーションフィルムを作成し巻き取った。得られたフィルムについて、弾性率、可塑剤のブリードアウト性とフィルムのブロッキング性、フィルムの耐水性を測定した。結果を表1(表1)に示す。

【0058】

【表1】

表 1

実施例 又は 比較例	可塑剤	弾性率 (MPa)	ブリード	耐水性	ブロッ キング
実施例 1	モノカプリ レート	100	○	○	○
実施例 2	モノカプリ レート	85	○	○	○
比較例 1	モノプロピ オネート	200	×	△	×
比較例 2	トリアセチ ン	150	×	×	×
比較例 3	ATBC	300	×	○	×
比較例 4	---	2200	—	—	—

【0059】

【発明の効果】本発明に係る乳酸系ポリマー組成物からなる未延伸フィルム、特にインフレーションフィルムは、生分解性であり、柔軟性及び耐水性と高温での可塑剤の耐ブリードアウト性、耐湿熱性及びフィルムの耐ブ

ロッキング性に優れ、引裂強度の異方性がなく、農業用マルチフィルム、ゴミ袋等に好適に使用できる。また、本発明のフィルムを食品包装用袋に使用したとき、カビの発生、着色、着色がなく、好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 北原 泰広
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内
(72)発明者 竹原 明宣
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 黒木 孝行
愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地
三井化学株式会社内
Fターム(参考) 4F071 AA43 AB26 AC10 AE04 AE17
AH01 AH04 BA01 BB06 BB09
BC01
4J002 CF181 EH046 EH047 FD026
FD027 GA01 GG02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060604

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
C08J 5/18
C08K 5/103

(21)Application number : 2000-248245

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 18.08.2000

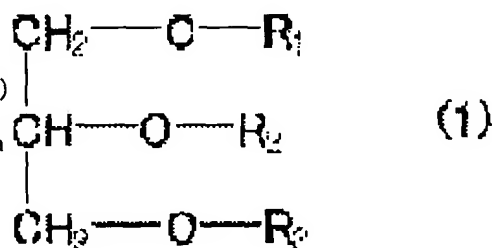
(72)Inventor : OBUCHI SEIJI
WATANABE TAKAYUKI
KITAHARA YASUHIRO
TAKEHARA AKINOBU
KUROKI TAKAYUKI

(54) FILM COMPOSED OF LACTIC ACID-BASED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a biodegradable film excellent in flexibility, water resistance, and blocking resistance of a film and resistance to bleeding-out of a plasticizer at a high temperature, and consequently excellent in heat resistance, and yet having no anisotropy in tear strength.

SOLUTION: An unstretched film of a lactic acid-based polymer is composed of a lactic acid-based polymer composition, comprising 100 pts.wt. of the lactic acid-based polymer and 5-30 pts.wt. of at least one compound selected from a compound (A) represented by general formula (1) (wherein at least one of R₁, R₂ and R₃ is a 6-18C acyl group and the rest is hydrogen or an acetyl group) and a compound (B) which is a reaction product of a condensate of 1-10 molecules of glycerol with a 6-18C carboxylic acid, and is flexible and excellent, at a high temperature, in blocking resistance of a film and resistance to bleeding-out of a plasticizer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office